



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-279406

(43)Date of publication of application : 22.10.1996

(51)Int.Cl.

H01F 1/053

B22F 3/087

C22C 33/02

C22C 38/00

H01F 41/02

RECEIVED  
MAR 19 2002  
TC 1700

(21)Application number : 07-080968

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 06.04.1995

(72)Inventor : SHINDO MIKIO  
ENDO MINORU

## (54) R-TM-B PERMANENT MAGNET AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a practical T-TM-B permanent magnet having high (BH)max and iHc of 13kOe or more.

CONSTITUTION: An R-TM-B permanent magnet contains 12.0 to 16.0at% of R (where R is one or more types of range of rare earth elements including Y), 5.5 to 8.0at% of B, and the residue TM (where TM is that Fe or the part of the Fe is replaced by less than 20at% of Co), and has R2TM14B phase as a main phase, the mean crystalline grain size of the main phase is 3 to 8 $\mu$ m and its standard deviation is 2.5 $\mu$ m or less.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.11.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.07.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

COPY OF PAPERS  
ORIGINALLY FILED

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-279406

(43) 公開日 平成8年(1996)10月22日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/053			H 0 1 F 1/04	H
B 2 2 F 3/087			C 2 2 C 33/02	J
C 2 2 C 33/02				K
			38/00	3 0 3 D
38/00	3 0 3		H 0 1 F 41/02	G
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-80968

(22) 出願日 平成7年(1995)4月6日

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 新藤 幹夫

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 遠藤 実

埼玉県熊谷市三ヶ尻5200番地日立金属株式会社磁性材料研究所内

(74) 代理人 弁理士 大場 充

(54) 【発明の名称】 R-TM-B系永久磁石およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は高 (BH) maxを有し、かつ13 k Oe以上のi Hcを有する実用的なR-TM-B系永久磁石およびその製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 12.0~16.0 at%のR (RはYを含む希土類元素の1種または2種以上)、5.5~8.0 at%のB、残部TM (TMはFeまたはFeの一部を20 at%未満のCoで置換したもの) からなり、R2 TM14B相を主相とするR-TM-B系永久磁石であって、主相の平均結晶粒径が3~8 μmでその標準偏差が2.5 μm以下であるR-TM-B系永久磁石。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 12.0～16.0at%のR（RはYを含む希土類元素の1種または2種以上）、5.5～8.0at%のB、残部TM（TMはFeまたはFeの一部を20at%未満のCoで置換したもの）からなり、R2TM14B相を主相とするR-TM-B系永久磁石であって、主相の平均結晶粒径が3～8μmでその標準偏差が2.5μm以下であることを特徴とするR-TM-B系永久磁石。

【請求項2】 4at%以下のM（MはNb、Al、Ga、Zn、Cuの少なくとも一種）を含有する請求項1に記載のR-TM-B系永久磁石。

【請求項3】 (BH)max≥50MGOeかつiHc≥13kOeである請求項1または2に記載の永久磁石。

【請求項4】 12.0～16.0at%のR（RはYを含む希土類元素の1種または2種以上、或いは更にその一部を3at%以下のDyで置換したもの）、5.5～8.0at%のB、残部TM（TMはFeまたはFeの一部を20at%未満のCoで置換したもの）からなる合金を、粉砕、磁場中成形、焼結、熱処理するR-TM-B系永久磁石の製造方法であって、前記粉砕による合金粉末の平均粒径が3～5μmであり、前記熱処理が800～1000℃で第一次熱処理、560～760℃で第二次熱処理、更に460～660℃で第三次熱処理からなる三段熱処理であることを特徴とするR-TM-B系永久磁石の製造方法。

【請求項5】 4at%以下のM（MはNb、Al、Ga、Zn、Cuの少なくとも一種）を含有する請求項4に記載のR-TM-B系永久磁石の製造方法。

【請求項6】 磁場中成形時に10kOe以上の高磁界を印加する請求項4または5に記載のR-TM-B系永久磁石の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、焼結型のR-TM-B系永久磁石およびその製造方法に関し、(BH)max、Br、iHcが高く優れた磁気特性を有する永久磁石およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】R-TM-B系永久磁石の粉末冶金法による製造工程は、溶解、粉砕、磁場中成形、焼結、熱処理等の順で行われる。出発原料は、主相であるR2Fe14B（Rは希土類元素）よりRとBの多い組成を有するインゴットが用いられる。インゴットの粉砕は、ボールミル、ジェットミル等が用いられ、磁場中成形は金型を用いて原料粉末を磁場で配向させながら圧縮させて行われる。焼結は、1000～1150℃の温度範囲で真空中あるいは不活性ガス中で行われ、更に適当な温度で熱処理するのが一般的である。

【0003】このR-TM-B系永久磁石の(BH)maxとBrを向上させるには、組成を主相であるR2Fe14Bにできるだけ近づけて主相の体積比を増加させることが必要である。主相の体積比を増加させるためには、iHcの発現に寄与するNdリッチ相およびBrリッチ相を最低限必要な量は確保しつつ、Rリッチ相、Brリッチ相、酸化物相を最少量に抑える必要がある。このうちRリッチ相は酸素に対して大変活性であるので、焼結までの過程で混入した酸素量に比例して、Ndリッチ相が酸化物相に変化する。従って、R量を非常に低減した組成では、酸素の混入を最小限に抑える必要がある。

【0004】(BH)maxとBrを増加させる別の手法としては、配向性を向上させることが挙げられる。配向性の向上には、成形時の印加磁場（成形磁場）を強くする方法や、原料微粉の磁気凝集を解く方法が知られている。一方、iHcは組成、焼結体の結晶粒径分布、熱処理の三つの要因に大きく左右される。iHcを向上させる方法として、NdをDyなどの磁気異方性の大きい元素で置換したり、添加元素を加える方法がよく用いられる。iHcを向上させる別の方法として焼結体の結晶粒径を細かく且つ均一にする方法がある。Nd-Fe-B焼結磁石は、焼結体の結晶粒径がNd2Fe14Bの単磁区粒子径（約0.3μm）に近いほどiHcが向上する。更に焼結体を適当な条件下で熱処理する方法がある。熱処理パターンは、温度を一から二段階にするのが一般的である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】(BH)maxを高めたR-TM-B系永久磁石に関する提案としては、特公平5-61345号、特開昭63-93841号、特開昭63-197305号、特開平6-13219号などがある。しかしながら、いずれの場合もiHcは高々10kOe程度であり、iHcが低く実用的ではない。iHcが低いと熱減磁が大きくなり、熱を帯びる機器に使用すると磁力が低下するので、工業上用いるためには(BH)maxが高く、iHc13kOe以上を有するものが求められている。したがって、本発明は高(BH)maxを有し、かつ13kOe以上のiHcを有する実用的なR-TM-B系永久磁石およびその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成するため鋭意検討の結果、R2TM14B相の平均結晶粒径を3～8μmかつその標準偏差を2.5μm以下と制御することにより、高(BH)maxでかつ高iHcのR-TM-B系永久磁石が得られることを見いだした。すなわち、本発明は、12.0～16.0at%のR（RはYを含む希土類元素の1種または2種以上）、5.5～8.0at%のB、残部TM（TMはFeまたはFeの一部を20at%未満のCoで置換したもの）

からなり、R2TM14B相を主相とするR-TM-B系永久磁石であって、主相の平均結晶粒径が $3\sim 8\mu\text{m}$ でその標準偏差が $2.5\mu\text{m}$ 以下であるR-TM-B系永久磁石である。また、本発明R-TM-B系永久磁石は、4at%以下のM(MはNb、Al、Ga、Zn、Cuの少なくとも一種)を添加することにより、iHcをさらに向上させることができる。

【0007】

【作用】本発明R-TM-B系永久磁石は、R2TM14B相の平均結晶粒径を $3\sim 8\mu\text{m}$ かつその標準偏差を $2.5\mu\text{m}$ 以下と制御することにより、高(BH)maxでかつ高iHcのR-TM-B系永久磁石が得られる。焼結体の結晶粒径分布は原料粉の粒度分布を反映するので、R2TM14B相の平均結晶粒径を $3\sim 8\mu\text{m}$ かつその標準偏差を $2.5\mu\text{m}$ 以下とするためには原料粉を細かく且つ粒度分布をシャープにする必要がある。焼結時の結晶成長を考慮すると、焼結体の平均結晶粒径を $3\mu\text{m}$ 未満にするには、 $3\mu\text{m}$ 未満の平均粒径を有する原料粉が必要であるが、原料粉の粒径が小さくなるほど表面積の増加により酸化しやすくなり、有効なR量が不足して液相焼結できなくなるので、焼結体の平均結晶粒径は $3\mu\text{m}$ 以上とする。焼結体のR2TM14B相の平均結晶粒径が $8\mu\text{m}$ を越えると、保磁力が低下し減磁曲線の角型性も低下する。また、焼結体の結晶粒径の標準偏差が $2.5\mu\text{m}$ を越えるとiHcが低下し、且つ減磁曲線の角型性が低下する。なお、本発明において、平均結晶粒径とその標準偏差は焼結体の結晶粒径の粒度分布に基づくものであり、焼結体の結晶粒径の粒度分布は、磁化の配向方向に垂直な面の1000倍の光学顕微鏡写真を用いて、 $73\times 95\text{mm}$ 視野内全ての結晶粒子について、個々の結晶粒子の長径と短径の平均値の分布をとったものである。

【0008】以下に組成の限定理由を述べる。Rは、12.0at%未満では液相焼結に必要なR量が不足し焼結が困難となり、16.0at%を越えると主相の体積率が低下しBrが減少するので、12.0~16.0at%とする。Rとしては、Ndおよび/またはPrが好ましく、その一部を3at%以下のDyで置換すること\*

Nd14.1Dy0.4Fe81B6.2Nb0.3Al10.2Ga0.1Cu0.1(at%)

となるようにアーク溶解して得られたインゴットをジェットミルで平均粒径 $3\sim 5\mu\text{m}$ となるように微粉砕し四種類の原料粉末を準備した。得られた原料粉末を磁場中にて $0.6\text{ton}/\text{cm}^2$ で成形した。成形磁場強度は、 $1.59\text{MA}/\text{m}$ ( $20\text{kOe}$ )で成形した。得られた成形体を $1353\text{K}$ ( $1080^\circ\text{C}$ )で2時間真空焼結して冷却後、 $1173\text{K}$ ( $900^\circ\text{C}$ )で2時間第一次熱処理して冷却し、 $893\text{K}$ ( $620^\circ\text{C}$ )で1時間第二次熱処理を行い冷却し、更に $793\text{K}$ ( $520^\circ\text{C}$ )で1時間第三次熱処理して冷却した。ここで各冷却は室温まで行い、熱処理雰囲気はArガス雰囲気とした。磁気測

\*がさらに好ましい。Bは、5.5at%以下ではiHcが低下し、8.0at%以上ではBrが低下するので、5.5~8.0at%とする。TMは、FeまたはFeの一部を20at%未満のCoで置換したものである。Feを20at%を越えてCoで置換するとiHcが低下する。Mは、Nb、Al、Ga、Zn、Cuの少なくとも一種の元素であって、4at%以下の添加でiHcを向上させる効果を有する。4at%を越えてNb、Al、Ga、Zn、Cuの少なくとも一種の元素を添加するとBrが低下する。

【0009】本発明R-TM-B系永久磁石は、12.0~16.0at%のR(RはYを含む希土類元素の1種または2種以上)、5.5~8.0at%のB、残部TM(TMはFeまたはFeの一部を20at%未満のCoで置換したもの)からなる合金を、平均粒径 $3\sim 5\mu\text{m}$ に粉砕し、磁場中成形、焼結、特定温度範囲で三段熱処理することにより得られる。粉砕により平均粒径 $3\sim 5\mu\text{m}$ の粉砕粉を得るが、このような粉砕粉はジェットミルを用いることにより微細かつ粒度分布の均一な粉砕粉を得ることができる。また、成形時に10kOe以上の高磁場を印可することによって配向性を高めると、(BH)maxおよびBrをほとんど低下させずにiHcを高めることができる。焼結体の熱処理は、温度を三段階にした熱処理を施すことによりiHcと減磁曲線の角型性を著しく向上できる。この三段階の熱処理パターンは、 $800\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で第一次熱処理し、第二次熱処理を $560\sim 760^\circ\text{C}$ 、更に $460\sim 660^\circ\text{C}$ で第三次熱処理することが望ましい。第一次熱処理により焼結後の冷却に伴う歪を緩和し、第二次熱処理により粒界を滑らかにすることによりiHcが向上し、第3時熱処理によりiHcが向上するとともにiHcのばらつきが低減する。三段階熱処理の各熱処理温度を上記のように限定したのは、この温度範囲以外で熱処理を行ってもiHcが十分に上昇しないためである。

【0010】

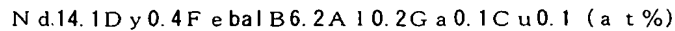
【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

(実施例1) 純度99%以上の原料を用いて組成が

定は、 $297\text{K}$ ( $24^\circ\text{C}$ )でB-Hトレーサーを用いた。得られた永久磁石の平均結晶粒径は $3.3\mu\text{m}$ 、 $4.0\mu\text{m}$ 、 $5.2\mu\text{m}$ 、 $8.0\mu\text{m}$ で標準偏差はそれぞれ $0.9\mu\text{m}$ 、 $1.3\mu\text{m}$ 、 $1.6\mu\text{m}$ 、 $2.8\mu\text{m}$ であった。図1に得られた永久磁石の保磁力の焼結体結晶粒径依存性を示す。図2に得られた永久磁石の(BH)maxの焼結体結晶粒径依存性を示す。

【0011】(比較例1) 熱処理を $1173\text{K}$ ( $900^\circ\text{C}$ )で2時間の第一次熱処理して冷却し、 $793\text{K}$ ( $520^\circ\text{C}$ )で1時間第二次熱処理して冷却しする二段熱処理とした以外、実施例1と同様の方法で永久磁石を作成

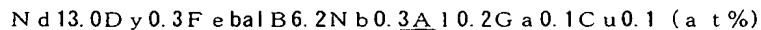
した。図1に得られた永久磁石の保磁力の焼結体結晶粒径依存性を示す。図1より、結晶粒径とその標準偏差が小さいほど  $iH_c$  は大きくなり、二段階熱処理（比較例1）よりも三段階熱処理の方が結晶粒径が小さいほど  $iH_c$  \*



となるようにアーク溶解して得られたインゴットをジェットミルで平均粒径  $5.1\mu\text{m}$  となるように微粉砕し、磁場中にて  $1.6\text{ton}/\text{cm}^2$  で成形した。成形磁場強度は、 $8\text{kOe}$  で成形した。得られた成形体を  $1353\text{K}$  ( $1080^\circ\text{C}$ ) で2時間真空焼結して冷却後、 $1173\text{K}$  ( $900^\circ\text{C}$ )  $\times 2$  時間の第一次熱処理をして冷却し、 $793\text{K}$  ( $520^\circ\text{C}$ )  $\times 1$  時間の第二次熱処理を施した。得られた永久磁石は、平均結晶粒径が  $10.2\mu\text{m}$  でその標準偏差は  $3.6$  であった。また磁気特性を評価したところ、 $(BH)_{\text{max}} = 42.9\text{MGoe}$ 、 $iH_c = 11.9\text{kOe}$  であった。

【0013】（実施例2）成形磁場強度を  $0.95\text{MA}/\text{m}$  ( $12\text{kOe}$ ) とした以外実施例1と同様の方法で R-TM-B 系永久磁石を作成した。図2に得られた永久磁石の  $(BH)_{\text{max}}$  の焼結体結晶粒径依存性を示す。得られた焼結体の平均結晶粒径は  $3.3\mu\text{m}$ 、 $4.0\mu\text{m}$ 、 $5.2\mu\text{m}$ 、 $8.0\mu\text{m}$  で標準偏差はそれぞれ  $0.9\mu\text{m}$ 、 $1.3\mu\text{m}$ 、 $1.6\mu\text{m}$ 、 $2.8\mu\text{m}$  であった。

【0014】（実施例3）成形磁場強度を  $0.24\text{MA}/\text{m}$  ( $3\text{kOe}$ ) とした以外実施例1と同様の方法で R \*



となるようにアーク溶解して得られたインゴットを酸素の混入を十分抑えてジェットミルで平均粒径  $3.7\mu\text{m}$  に微粉砕し、 $22\text{kOe}$  の磁場中で  $0.3\text{ton}/\text{cm}^2$  で成形して、平均結晶粒径が  $3\sim 5\mu\text{m}$  で、かつ標準偏差が  $2.0\mu\text{m}$  以下になるように試料を作成した。第一次熱処理は  $1173\text{K}$  ( $900^\circ\text{C}$ ) で2時間、第二次熱処理は  $893\text{K}$  ( $620^\circ\text{C}$ ) で1時間、第三次熱処理は  $793\text{K}$  ( $520^\circ\text{C}$ ) で1時間行った。得られた焼結体の平均結晶粒径は  $4.0\mu\text{m}$ 、標準偏差は  $1.3\mu\text{m}$  である。この焼結磁石の磁気特性は、 $(BH)_{\text{max}} = 406\text{kJ}/\text{m}^3$  ( $51.0\text{MGoe}$ )、 $iH_c = 1.07\text{MA}/\text{m}$  ( $13.4\text{kOe}$ )、 $Br = 14.44\text{kG}$  であった。また、密度は  $7.53\text{g}/\text{cm}^3$  であり、酸素量  $2020\text{ppm}$ 、窒素量  $500\text{ppm}$ 、水素量  $5\text{ppm}$  であった。本発明によれば  $iH_c$  が  $13\text{kOe}$  以上で且つ

\*  $H_c$  の向上に有効であることがわかる。

【0012】（従来例1）次のような従来の製造方法により R-TM-B 系永久磁石を作成した。純度  $99\%$  以上の原料を用いて組成が

※-TM-B 系永久磁石を作成した。図2に得られた永久磁石の  $(BH)_{\text{max}}$  の焼結体結晶粒径依存性を示す。得られた焼結体の平均結晶粒径は  $3.3\mu\text{m}$ 、 $4.0\mu\text{m}$ 、 $5.2\mu\text{m}$ 、 $8.0\mu\text{m}$  で標準偏差はそれぞれ  $0.9\mu\text{m}$ 、 $1.3\mu\text{m}$ 、 $1.6\mu\text{m}$ 、 $2.8\mu\text{m}$  であった。

【0015】図2より、成形磁場が小さいときは結晶粒径が小さくなるに従って、最大エネルギー積  $(BH)_{\text{max}}$  は減少するが、少なくとも  $10\text{kOe}$  以上の成形磁場を印加すれば結晶粒径に対して  $(BH)_{\text{max}}$  はほとんど変化しないことがわかる。実施例1～3および比較例1、従来例からわかるように、焼結体の結晶粒径が  $3\sim 8\mu\text{m}$ （望ましくは  $3\sim 5\mu\text{m}$ ）でその標準偏差が  $2.5\mu\text{m}$  以下（望ましくは  $2.0\mu\text{m}$  以下）になるように制御し、 $10\text{kOe}$  以上の成形磁場を印加することによって、 $(BH)_{\text{max}}$  をほとんど変化させずに  $iH_c$  を向上させることができる。また、焼結後の熱処理を三段階にすることによって更に  $iH_c$  を増加させることができる。

【0016】（実施例4）純度  $99\%$  以上の原料を用いて組成が

$50\text{MGoe}$  以上の高  $(BH)_{\text{max}}$  を有する実用的な焼結磁石を得ることができる。

【0017】

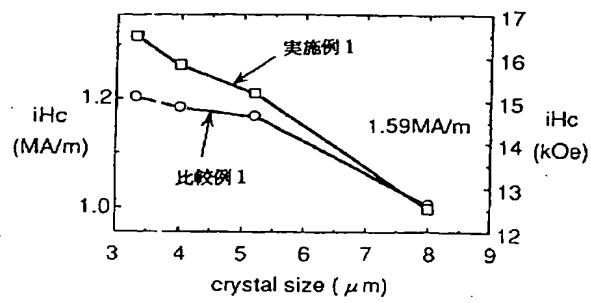
【発明の効果】焼結体の結晶粒径とその標準偏差を規定し、熱処理方法を改善して、更に成形時の印加磁場を規定することにより、優れた磁気特性を有する Nd-Fe-B 系焼結磁石を得ることができる。また本発明の手法により、 $iH_c$  が  $13\text{kOe}$  以上の実用的な高エネルギー積磁石を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

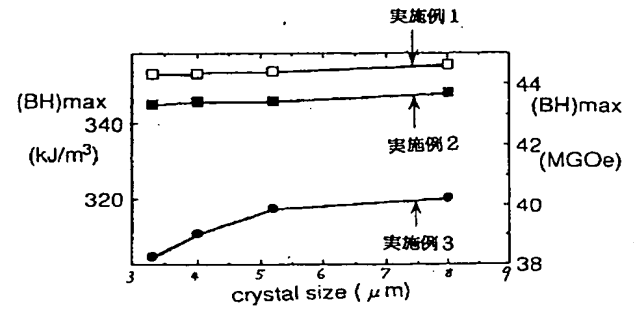
【図1】焼結体の平均結晶粒径と  $iH_c$  の関係を示す図である。

【図2】焼結体の平均結晶粒径と  $(BH)_{\text{max}}$  の関係を示す図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6  
H 0 1 F 41/02

識別記号 庁内整理番号

F I  
B 2 2 F 3/02

技術表示箇所

H